

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08108624  
PUBLICATION DATE : 30-04-96

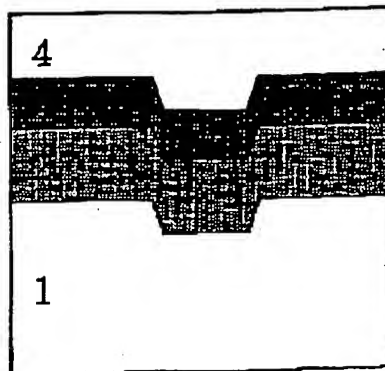
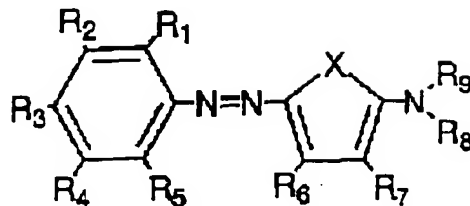
APPLICATION DATE : 07-10-94  
APPLICATION NUMBER : 06243887

APPLICANT : MITSUI TOATSU CHEM INC;

INVENTOR : TAKUMA HIROSUKE:

INT.CL. : B41M 5/26 C09B 29/36 G11B 7/24 //  
C07D307/66 C07D333/36 C07D333/38  
C07D345/00

TITLE : OPTICAL RECORDING MEDIUM



**ABSTRACT :** PURPOSE: To enable the reproduction of recording by near infrared laser or red laser by adding an azo compd. having absorption max. at a specific wavelength represented by specific formula to a recording layer.

**CONSTITUTION:** A recording layer 2, a reflecting layer and a protective layer 4 are provided on a substrate 1. An azo compd. having absorption max. at a wavelength of 450-630nm represented by formula (X is an oxygen atom, a sulfur atom or a selenium atom, R<sub>1</sub>-R<sub>5</sub> are independently a hydrogen atom, a halogen atom, a nitro group, a cyano group, a substituted or non-substituted alkyl group, an alkoxy group or an aryl group and R<sub>6</sub>-R<sub>11</sub> are independently a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, a carboxyl group, a sulfone group, a substituted or non-substituted alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an acyl group or an alkylcarboxyl group) is added to the recording layer 2. By this constitution, an optical recording medium enabling the reproduction of recording by near infrared laser with a wavelength of 780nm and red laser with a wavelength of 635nm or 680nm is obtained.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-108624

(43) 公開日 平成8年(1996)4月30日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
C 0 9 B 29/36		Z		
G 1 1 B 7/24	5 1 6	7215-5D		
// C 0 7 D 307/66				
	7416-2H		B 4 1 M 5/ 26	Y
	審査請求	未請求	請求項の数6	〇 L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-243887

(22) 出願日 平成6年(1994)10月7日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 梅原 英樹

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 柳町 昌俊

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 谷口 義輝

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

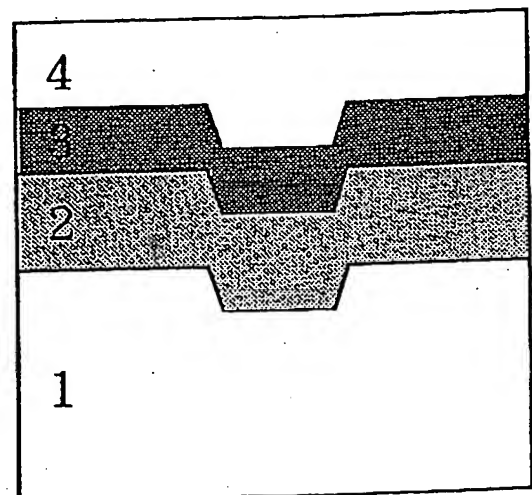
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【構成】 基板上に記録層、反射層及び保護層を有する光記録媒体において、記録層中に特定の式で示される波長450～630nmに吸収極大を有するアゾ化合物を含有する光記録媒体。

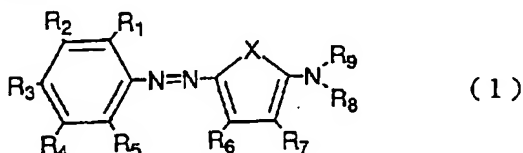
【効果】 従来より使用されている780nmの近赤外レーザーで記録再生可能で、且つ、近年移行しつつある、記録再生波長が635nmや680nmの赤色レーザーでも記録再生が可能な互換性のある光記録媒体が提供される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に記録層、反射層及び保護層を有する光記録媒体において、記録層中に式(1)〔化1〕で示される波長450～630nmに吸収極大を有するアゾ化合物を含有する光記録媒体。

## 〔化1〕



〔式中、Xは酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルコキシ基、アリル基を表し、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホン基、置換または未置換のアルキル基、アルコキシ基、アリル基、アシル基、アルキルカルボキシル基、アラルキル基、アルキルカルボニルアミノ基、アルキルスルホンアミノ基、アルキルアミノ基、スルホンアミド基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホン基、フェニル基を表し、R<sub>7</sub>とR<sub>8</sub>及びR<sub>8</sub>とR<sub>9</sub>は連結基を介して環を形成してもよい。〕

【請求項2】 記録層中に式(1)で示される化合物と波長650～900nmに吸収極大を有する光吸収化合物を含有する請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 波長650～900nmに吸収極大を有する光吸収化合物の重量比が0.1～50%である請求項2記載の光記録媒体。

【請求項4】 波長620～690nmの赤色レーザーから選ばれた光に対する基板側から測定した反射率が20%以上であり、波長620～690nmの赤色レーザーで少なくとも再生可能である請求項1～3の何れかに記載の光記録媒体。

【請求項5】 波長620～690nmの赤色レーザーから選ばれた光に対する基板側から測定した反射率が20%以上であり、波長620～690nmの赤色レーザーで記録及び／又は再生可能である1～4の何れかに記載の光記録媒体。

【請求項6】 波長770～830nmの近赤外レーザーから選ばれた光に対する基板側から測定した反射率が65%以上であり、770～830nmから選ばれた近赤外レーザーで記録及び／又は再生可能である請求項1～5の何れかに記載の光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光記録媒体、特に波長620～690nmの赤色レーザーで記録及び又は再生可能で、且つ、波長770～830nmの近赤外レーザ

ーで記録及び又は記録再生可能である光記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 基板上に反射層を有する光記録媒体としてコンパクトディスク（以下、CDと略す）規格に対応した追記または記録可能なCDが提案されている【例えば、日経エレクトロニクス、No. 465, P. 107, 1989年1月23日号】。この光記録媒体は図1に示すように基板1上に記録層2、反射層3、保護層4をこの順に形成されるものである。この光記録媒体の記録層に半導体レーザー等のレーザー光を高パワーで照射すると、記録層が物理的あるいは化学的变化を起こし、ビットの形で情報を記録する。形成されたビットに低パワーのレーザー光を照射し、反射光を検出することによりビットの情報を再生することができる。このような光記録媒体の記録再生には一般に波長770～830nmの近赤外半導体レーザーが用いられており、レッドブックやオレンジブック等のCDの規格に準拠しているため、CDプレーヤーやCD-ROMプレーヤーと互換性を有するという特徴を有する。

【0003】 最近、770nmよりも短波長の半導体レーザーの開発が進み、波長680nm及び630nmの赤色半導体レーザーが実用化されている【例えば、日経エレクトロニクス、No. 592, P. 65, 1993年10月11日号】。記録再生用レーザーの短波長化によりビームスポットを小さくすることで、高密度な光記録媒体が可能になる。半導体レーザーの短波長化とデータ圧縮技術などにより動画を記憶できる大容量の光記録媒体が開発されてきている【例えば、日経エレクトロニクス、No. 589, P. 55, 1993年8月30日号】。このような高密度の光記録媒体は動画のような大容量のデータを記録することができ、ビデオCDなどの用途に期待されている【例えば、日経エレクトロニクス、No. 594, P. 169, 1993年11月8日号】。また、特開平2-278519号公報では、680nmの短波長レーザーで高感度に記録して780nmで再生する方法により高感度高速記録が提案されている。

【0004】 一方、特開平6-40162号公報には短波長レーザーで記録再生が可能な光記録媒体が提案されている。この媒体は、記録層にインドカルボシアニン色素を用いており、630nmの半導体レーザーやHe・Neレーザーで記録可能である。630nmよりさらに短波長の490nmの青／緑色半導体レーザーも研究されているが、まだ実用化の段階まで至っていない【例えば、Applied Physics Letter, P. 1272-1274, Vol. 59 (1991)や『日経エレクトロニクス』No. 552, P. 90, 1992年4月27日号】。こうした背景から光記録媒体の記録再生波長が630nm付近まで短波長化されてい

く傾向にある。従って、これに対応した光記録媒体の開発が必要となり、さらに従来からある780nmにも対応した互換性のある光記録媒体が望まれている。

【0005】

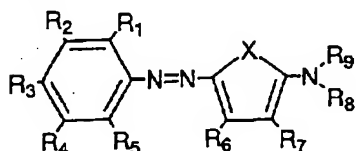
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の光記録媒体では記録層に用いている有機色素が、波長620～690nmで吸収が大きく屈折率が小さいため反射率が低く、波長680nmまたは630nmの赤色レーザーでの再生が不可能であることがわかった。本発明の目的は、波長680または630nmの赤色レーザーで記録及び又は再生可能で、且つ、780nmの近赤外レーザー（従来より市販のCDプレーヤーなど）でも再生または記録・再生可能な光記録媒体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明を提案するに至った。すなわち、本発明は、基板上に記録層、反射層及び保護層を有する光記録媒体において、記録層中に式(1)【化2】で示される波長450～630nmに吸収極大を有するアゾ化合物を含有する光記録媒体であり、また、

【0007】

【化2】



(1)

【式中、Xは酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルコキシ基、アリル基を表し、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホン基、置換または未置換のアルキル基、アルコキシ基、アリル基、アシル基、アルキルカルボキシ基、アラルキル基、アルキルカルボニルアミノ基、アルキルスルホンアミノ基、アルキルアミノ基、スルホンアミド基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホン基、フェニル基を表し、R<sub>7</sub>とR<sub>8</sub>及びR<sub>8</sub>とR<sub>9</sub>は連結基を介して環を形成してもよい。】

記録層中に式(1)で示される化合物と波長650～900nmに吸収極大を有する光吸収化合物を含有する光記録媒体であり、また、波長650～900nmに吸収極大を有する光吸収化合物の重量比が0.1～50%である光記録媒体であり、また、波長620～690nmの赤色レーザーから選ばれた光に対する基板側から測定した反射率が20%以上であり、波長620～690nmの赤色レーザーで少なくとも再生可能である光記録媒

体であり、また、波長620～690nmの赤色レーザーから選ばれた光に対する基板側から測定した反射率が20%以上であり、波長620～690nmの赤色レーザーで記録及び又は再生可能である光記録媒体であり、また、波長770～830nmの近赤外レーザーから選ばれた光に対する基板側から測定した反射率が65%以上であり、770～830nmから選ばれた近赤外レーザーで記録及び又は再生可能である光記録媒体を要旨とする。以下、本発明の各構成要件について詳細に説明する。

【0008】本発明に従えば、上記したようなアゾ化合物またはアゾ化合物と適当な光吸収を有する化合物の混合物を記録層に用いることにより、波長620～690nmの赤色レーザーで記録及び又は再生可能で、且つ、770～830nmから選ばれたレーザーで再生または記録・再生可能な光記録媒体が実現される。

【0009】本発明の具体的構成について以下に説明する。本発明の光記録媒体は基板上に記録層及び反射層を有する。光記録媒体とは予め情報を記録されている再生専用の光再生専用媒体及び情報を記録して再生することのできる光記録媒体の両方を示すものである。但し、ここでは適例として後者の情報を記録して再生のできる光記録媒体、特に基板上に記録層、反射層及び保護層をこの順で形成した光記録媒体に関して説明する。この光記録媒体は図1に示すような4層構造を有している。即ち、基板1上に記録層2が形成されており、その上に密着して反射層3が設けられており、さらにその上に保護層4が反射層3を覆っている。

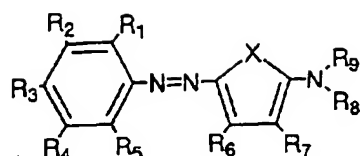
【0010】基板の材質としては、基本的には記録光及び再生光の波長で透明であればよい。例えば、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂等の高分子材料やガラス等の無機材料が利用される。これらの基板材料は射出成形法等により円盤状に基板に成形される。必要に応じて、基板表面に溝を形成することもある。

【0011】記録層に含有する式(1)【化3】で示されるアゾ化合物は、λ<sub>max</sub>が500nm付近に存在し、620～690nmでの屈折率が大きく、吸光度が小さいため、反射率が大きく取れる。又、770～830nmでの屈折率も大きく吸収も小さいため、現在使用されている770～830nmの半導体レーザーを搭載したCDプレーヤーやCD-ROMプレーヤーでも再生が可能となる。

【0012】

【化3】

5



(1)

式中、Xは酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルコキシ基、アリル基を表し、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 及び $R_9$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホン基、置換または未置換のアルキル基、アルコキシ基、アリル基、アシル基、アルキルカルボキシ基、アラキル基、アルキルカルボニルアミノ基、アルキルスルホンアミノ基、アルキルアミノ基、スルホンアミド基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホン基、フェニル基を表し、 $R_7$ と $R_8$ 及び $R_8$ と $R_9$ は連結基を介して環を形成してもよいのである。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり好ましくは、フッ素、塩素、臭素である。

【0013】置換または未置換のアルキル基としては、直鎖または分岐のアルキル基、アルコシアルキル基、アルコシアルコシアルキル基、アルコシアルコシアルコシアルキル基、アルコシカルボニルアルキル基、アルコシカルボニルオキシアルキル基、アルコシアルコシカルボニルオキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロシアルコシアルキル基、ヒドロシアルコシアルコシアルキル基、シアノアルキル基、アシルオキシアルキル基、アシルオキシアルコシアルキル基およびハロゲン化アルキルの中から選択される。

【0014】直鎖または分岐のアルキル基としては炭素1~20の炭化水素基で、ポリカーボネート、アクリル、エポキシ、ポリオレフィン基板等への塗布による加工性を考慮すれば、メチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ヘキシル基、4-エチルペンチル基、2-エチルヘキシル基、 $n$ -オクチル基、3、5、5-トリメチルヘキシル基、2-メチル-1-iso-プロピルプロピル基、3-メチル-1-iso-プロピルブチル基、3-メチル-1-iso-ブチルブチル基などが挙げられる。

【0015】アルコシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメトキシ基、ブトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、 $n$ -ヘキシルオキシエチル基、4-メチルペントキシエチル基、1、3-ジメチルブトキシエチル基、2-エチルヘキシルオキシエチル基、 $n$ -オクチルオキシエチル基、3、5、5-トリメチルヘキシルオキシエチル基、2-メチル-1-iso-プロピルオキシエチル基、3-メチ

6

ル-1-iso-プロピルブチルオキシエチル基、2-エトキシ-1-メチルエチル基、3-メトキシブチル基などの炭素数2~20のものが挙げられる。アルコシアルコシアルキル基の例としては、メトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、プロポキシエトキシエチル基、ブトキシエトキシエチル基、ヘキシルオキシエトキシエチル基、1、2-ジメチルプロポキシエトキシエチル基、3-メチル-1-iso-ブチルブトキシエトキシエチル基、2-メトキシ-1-メチルエトキシエチル基、2-ブトキシ-1-メチルエトキシエチル基、2-(2'-エトキシ-1'-メチルエトキシ)-1-メチルエチル基などが挙げられる。

【0016】アルコシアルコシアルコシアルキルの例としては、メトキシエトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシエトキシエチル基、ブトキシエトキシエトキシエチル基などが挙げられる。アルコシカルボニルアルキル基の例としては、メトシカルボニルメチル基、エトシカルボニルメチル基、ブトシカルボニルメチル基、メトシカルボニルエチル基、エトシカルボニルエチル基、ブトシカルボニルエチル基などが挙げられる。アルコシカルボニルオキシアルキル基の例としては、メトシカルボニルオキシエチル基、エトシカルボニルオキシエチル基、ブトシカルボニルオキシエチル基などが挙げられる。アルコシアルコシカルボニルオキシアルキル基の例としては、メトキシエトシカルボニルオキシエチル基、エトキシエトシカルボニルオキシエチル基、ブトキシエトシカルボニルオキシエチル基などが挙げられる。

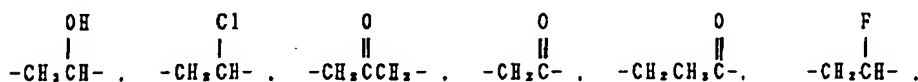
【0017】ヒドロシアルキル基の例としては、2-ヒドロキシエチル基、4-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル基、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル基、2-ヒドロキシ-3-エトキシプロピル基、3-ブトキシ-2-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基などが挙げられる。ヒドロシアルコシアルキル基の例としては、ヒドロキシエトキシエチル基、2-(2'-ヒドロキシ-1'-メチルエトキシ)-1-メチルエチル基などが挙げられ、ヒドロシアルコシアルコシアルキル基の例としては、ヒドロキシエトキシエトキシエチル基、[2'-(2"-ヒドロキシ-1"-メチルエトキシ)-1'-メチルエトキシ]エトキシエチル基などが挙げられる。

【0018】シアノアルキル基の例としては、2-シアノエチル基、4-シアノエチル基、2-シアノ-3-メトキシプロピル基、2-シアノ-3-クロロプロピル基、2-シアノ-3-エトキシプロピル基、3-ブトキシ-2-シアノプロピル基、2-シアノ-3-フェノキシプロピル基、2-シアノプロピル基、2-シアノブチル基などが挙げられる。

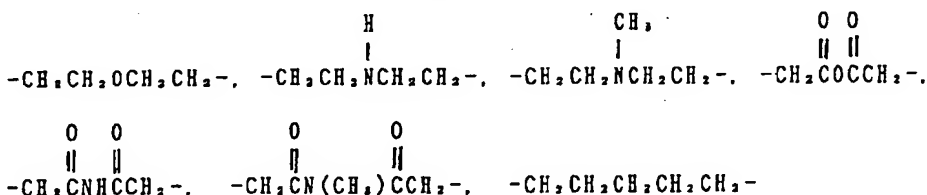
\*エチル基、2、4、4-トリメチルペンチルカルボニル  
オキシエトキシエトキシエチル基などが挙げられる。

【0020】ハロゲン化アルキル基の例としては、クロルメチル基、クロルエチル基、2、2、2-トリフルオロエチル基、トリフルオロメチル基、ブロムメチル基、ヨウ化メチル基などが挙げられる。その他、アルコキシ基、アリル基、アシル基、アルキルカルボキシ基、アラール基、カルボアルキルアミノ基、スルフォアルキルアミノ基、アルキルアミノ基、スルホンアミド基、アミノ基、アルキルカルボニル基、フェニル基などにおいても上記に挙げたアルキル基と同様の置換基を有することができる。R<sub>1</sub> と R<sub>2</sub> または R<sub>3</sub> と R<sub>4</sub> が連結基を介して環を形成した例としては、

【化4】



【0 0 2 2】



【００２３】本発明で用いるアゾ化合物の記録層における含有率量に特に制限はないが、通常３０～１００重量％程度である。また、本発明のアゾ化合物は、 $A-NH_2$ （ $A$ は置換または未置換の芳香族残基を示す。）で表される芳香族アミンを、常法によりジアゾ化し、 $B-N(R')-R''$ （ $B$ は置換または未置換の複素環残基、 $R'$ 、 $R''$ は水素原子、または置換または未置換のアルキル基を示す。）で表される芳香族アミンとカップリングすることにより容易に得ることができる。

【0024】本発明においては、620～690nmと770～830nmに対する記録感度向上のために、650～900nmに極大吸収波長のある光吸収化合物をさらに使用することも好ましい態様である。この場合、その使用量は、本発明で規定するアゾ化合物に対し、0.1～50%の重量比率（両者の合計量ベース。以下同じ）で混合する。この光吸収化合物がこれより多い場合は、630～690nmと770～830nmにおける色素膜の吸収係数が大きくなり再生特性の反射率を低下させてしまう恐れがある。また、添加量がこれよりあまり少ない場合は、620～690nmと770～830nmにおける色素膜の吸収係数が小さすぎて記録感度向上の効果が充分ではない。ただし、690～740nmにシャープな吸収極大を有する光吸収化合物に

おいては0.1~150%の重量比率で混合することができる。

【0025】本発明においてかかる目的で使用する光吸収化合物としては、ペンタメチンシアニン系色素、ヘキサメチンシアニン系色素、スクアリリウム系色素、アゾ系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノ系色素、インドフェノール系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、ピリリウム系色素、チオピリリウム系色素、アズレニウム系色素、トリフェニルメタン系色素、キサンテン系色素、インダンスレン系色素、インジゴ系色素、チオインジゴ系色素、メロシアニン系色素、チアジン系色素、アクリジン系色素、オキサジン系色素などがあるが、要するに、650nm~900nmに吸収極大波長を有すればよいのである。特に、アゾ化合物と混合できるものが好ましい。また、これらの色素を複数混合して用いても良い。

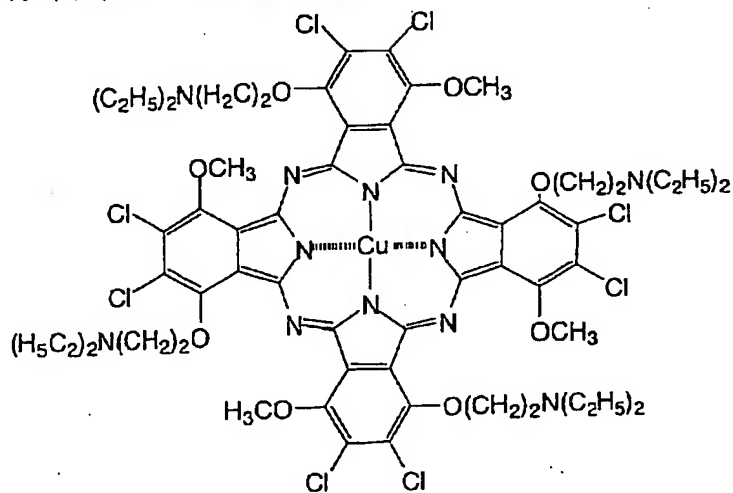
【0026】中でも、1,3,3,1',3',3'-ヘキサメチル-2,2'-(4,5,4',5'-ジベンゾ)インドジカルボシアニンバークロレート、3,3'-ジエチル-2,2'-(6,7,6',7'-ジベンゾ)-チアジカルボシアニンアイオダイド、3,3'-ジエチル-2,2'-チアジカルボシアニンアイオダイド、1,1'-ジエチル-2,2'-キノジカルボシアニンアイオダイド、3,3'-ジエチル-2,2'-セレナジカルボシア

ニンアイオダイド、1,3'-ジエチル-4,2'-キノオキサ  
ジカルボシアニンアイオダイド、3,3',9-トリエチル-  
2,2'-(4,5,4',5'-ジベンゾ)チアジカルボシアニ  
ンプロマイド、1,1'-ジエチル-2,4'-キノジカルボシ  
アニンアイオダイド、1,3'-ジエチル-4,2'-キノチア  
ジカルボシアニンアイオダイド等のシアニン色素が好適\*

\*である。また、下記〔化6〕、〔化7〕等のフタロシア  
ニン系色素や、ナフトロシアニン系色素、アゾ系色素な  
ども好適に使用することができる。

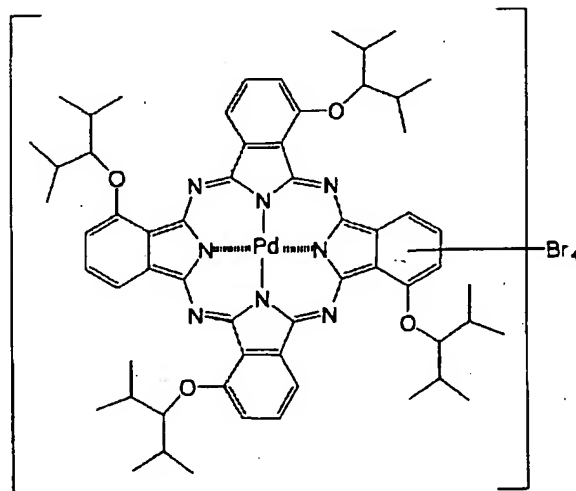
〔0027〕

〔化6〕



〔0028〕

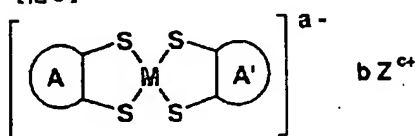
※ ※〔化7〕



これらの化合物・色素に必要に応じて、消光剤や紫外線  
吸収剤等の添加剤を混合あるいは置換基として導入する  
ことも可能である。例えば、添加剤としては以下の式  
(2)～(8)〔化8〕～〔化14〕で示されるものが 40  
挙げられる。

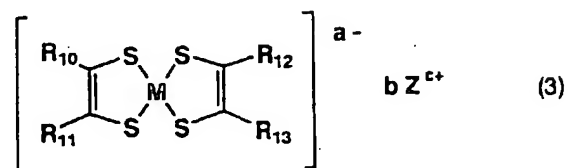
〔0029〕

〔化8〕



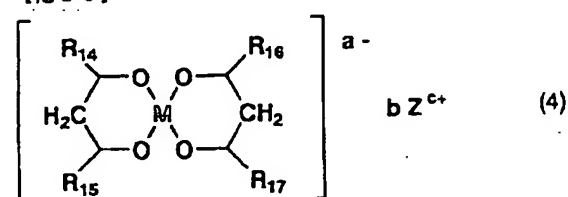
〔0030〕

〔化9〕



〔0031〕

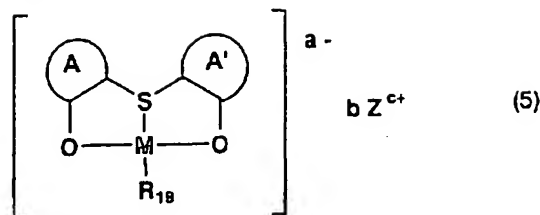
〔化10〕



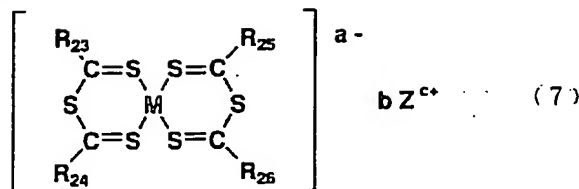
11

【0032】

【化11】

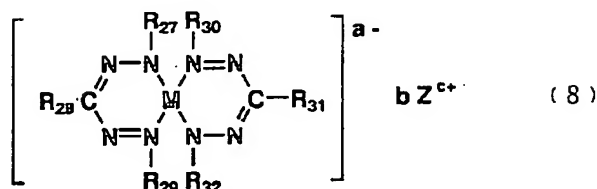


【0033】



【0035】

※ ※ 【化14】

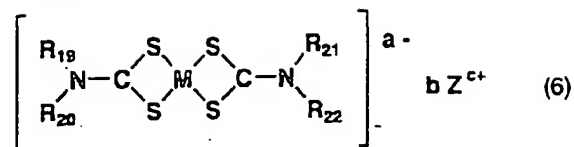


(但し、上記式において、A、A' はベンゼン環あるいは置換ベンゼン環を形成するか、またはナフタレン環あるいは置換ナフタレン環を形成する原子群であり、同種であっても異種であっても良い。これらの置換基としては、単数である場合も複数である場合もありうるが、例えばアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アリル基、アルキルカルボキシル基、アルキルアルコキシ基、アラルキル基、アルキルカルボニル基、金属イオンと結合したスルホネートアルキル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、フェニル基、フェニルエチレン基等が挙げられる。R<sub>18</sub>～R<sub>32</sub>は、置換または未置換のアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アリル基、アルキルカルボキシル基、アルキルアルコキシ基、アラルキル基、アルキルカルボニル基、金属イオンと結合したスルホネートアルキル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、フェニル基、フェニルエチレン基等が好ましいものとして挙げられる。Mは、Ni、Co、Mn、Cu、Pd及びPtなどの遷移金属を示している。Mは電荷を持ち、カチオンと塩構造をとっても良い。aはイオン体の電価数を表し、0を含む正の整数である。Zはカチオンを示し、a=b・cであり、a=0のときは、b・c=0でZは存在せず、化合物は中性体となることは明らかであろう。)

本発明においては、上記した化合物・色素はスピンコート法やキャスト法等の塗布法やスパッタ法や化学蒸着法、真空蒸着法等によって基板上に厚さ50～500nm、好ましくは100～150nmの記録層を形成す

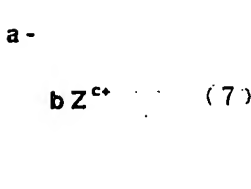
12

\* 【化12】

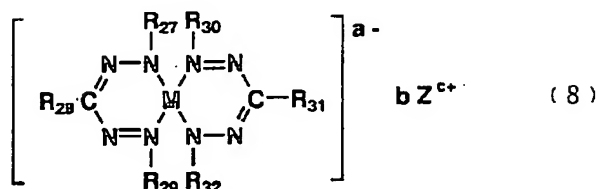


【0034】

【化13】



※ ※ 【化14】



る。特に塗布法においては色素を溶解あるいは分散させた塗布溶媒を用いるが、この際溶媒は基板にダメージを与えないものを選ぶことが好ましい。例えば、メタノール等のアルコール系溶媒、ヘキサンやオクタン等の脂肪族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン等の環状炭化水素系溶媒、ベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒、ジオキサン等のエーテル系溶媒、メチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒、アセトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒などが1種あるいは複数混合して用いられる。なお、記録層は1層だけでなく複数の化合物を多層形成させたり、化合物を高分子薄膜などに例えば好ましくは50%程度以上分散して用いたりすることもできる。アゾ系化合物の含有記録層と光吸収化合物を含有する記録層が異なる多層記録層であっても良い。また、基板にダメージを与えない溶媒を選択できない場合はスパッタ法、化学蒸着法や真空蒸着法などが有効である。

【0036】本発明においては、次に、記録層の上に厚さ50～300nm、好ましくは100～150nmの反射層を形成する。反射層の材料としては、再生光の波長で反射率の十分高いもの、例えば、Au、Al、Ag、Cu、Ti、Cr、Ni、Pt、Ta、Cr及びPdの金属を単独あるいは合金にして用いることが可能である。このなかでもAuやAlは反射率が高く反射層の材料として適している。これ以外でも下記のものを含んでいてもよい。例えば、Mg、Se、Hf、V、Nb、Ru、W、Mn、Re、Fe、Co、Rh、Ir、Cu、Zn、Cd、Ga、In、Si、Ge、Te、P



b、Po、Sn、Biなどの金属及び半金属を挙げることができる。また、Auを主成分としているものは反射率の高い反射層が容易に得られるため好適である。ここで主成分というのは含有率が50%以上のものをいう。金属以外の材料で低屈折率薄膜と高屈折率薄膜を交互に積み重ねて多層膜を形成し、反射層として用いることも可能である。反射層を形成する方法としては、例えば、スパッタ法、化学蒸着法、真空蒸着法等が挙げられる。また、反射率を高めるためや密着性をよくするために記録層と反射層の間にそれぞれ反射増幅層や接着層を設けることもできる。

【0037】このようにして得られる本発明の光記録媒体は、基板上に記録層及び反射層が形成された媒体で、620～690nmの範囲から選ばれた波長の光に対する基板側からの反射率が好ましくは20%以上、さらに好ましくは30%以上あるものであって、また、770nm～830nmの範囲から選ばれた波長の光に対する基板側からの反射率が好ましくは65%以上、さらに好ましくは70%以上有するもので、レッドブック(CD)規格及びオレンジブック(CD-R)規格の反射率に満足するものである。これらの規格を満足すれば、従来より市販されているCDプレーヤーでも良好に再生することができる。

【0038】本発明においては、さらに、反射層の上に保護層を形成させることもできる。保護層の材料としては反射層を外力から保護するものであれば有機物質であろうと無機物質であろうと特に限定しない。有機物質としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等を挙げることができる。なかでもUV硬化性樹脂が好ましい。又、無機物質としては、SiO<sub>2</sub>、SiN<sub>4</sub>、MgF<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>等が挙げられる。

【0039】これら熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などは、適当な溶剤に溶解して塗布液を塗布し、乾燥することによって形成することができる。UV硬化性樹脂は、そのまま、もしくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製した後にこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによって形成することができる。UV硬化性樹脂としては、例えば、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレートなどのアクリレート樹脂を用いることができる。これらの材料は単独であるいは混合して用いても良いし、1層だけでなく多層膜にして用いてもいっように差し支えない。保護層の形成の方法としては、記録層と同様にスピンコート法やキャスト法などの塗布法やスパッタ法や化学蒸着法等の方法が用いられるが、このなかでもスピンコート法が好ましい。本発明における赤色レーザーは、620～690nmの波長のレーザーであればいずれでも良い。例えば、可視領域の広範囲で波長選択のできる色素レーザーや波長633nmのヘリウムネオンレーザー、最近開発されている波長680nmの高出力半導体レーザーなど

があるが、装置に搭載することを考えると半導体レーザーが好適である。また、近赤外レーザーは、770～830nmの波長のレーザーであれば何でも良いが、市販のCDプレーヤーやCDレコーダーに用いられている半導体レーザーが適している。

【0040】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれによりなんら限定されるものではない。

【実施例1】式(1)及び〔表1〕に示されるアゾ化合物(A) 0.2gと光吸収化合物としてトリメチンシアニン色素NK2929(1, 3, 3, 1', 3', 3'-ヘキサメチル-2, 2'-(4, 5, 4', 5'-ジベンゾ)インドカルボシアニンバクロレート)〔日本感光色素研究所製〕0.02gをジアセトンアルコール(東京化成品)10mlに溶解し、色素溶液を調製する。基板は、ポリカーボネート樹脂製で連続した案内溝(トラックピッチ:1.6μm)を有する直径120mmφ、厚さ1.2mmの円盤状のものをを用いた。この基板上に色素溶液を回転数1500rpmでスピンコートし、70℃2時間乾燥して、記録層を形成した。この記録層の上にバルザース社製スパッタ装置(CDI-900)を用いてAuをスパッタし、厚さ100nmの反射層を形成した。スパッタガスには、アルゴンガスを用いた。スパッタ条件は、スパッタパワー2.5kW、スパッタガス圧1.0×10<sup>-2</sup>Torrで行った。さらに反射層の上に紫外線硬化樹脂SD-17(大日本インキ化学工業製)をスピンコートした後、紫外線照射して厚さ6μmの保護層を形成した。サンプルを680nm赤色半導体レーザーヘッドを搭載したバルステック工業製光ディスク評価装置DDU-1000及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて、線速度5.6m/s、レーザーパワー10mWで記録した。記録後、635nm赤色半導体レーザーヘッドを搭載した評価装置を用いて信号を再生し、反射率を測定した。また、この記録したサンプルを再生波長が780nmの市販CDプレーヤーで再生評価した結果、良好な記録特性を示した。

【0041】〔実施例2～8〕実施例1において、式(1)及び〔表1〕に示したアゾ化合物(B)～(H)を各々用いること以外は同様にして光記録媒体を作製した。作製した媒体を実施例1と同様に680nm赤色レーザーヘッドを搭載したバルステック工業製光ディスク評価装置DDU-1000及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて、線速度5.6m/s、レーザーパワー10mWで記録した。記録後、実施例1と同様の測定を行った結果、いずれも良好な記録特性を示した。

【0042】〔実施例9〕実施例1において、式(1)及び〔表1〕に示したアゾ化合物(I)と光吸収剤としてヘプタメチンシアニン色素NK125(1, 3, 3, 1', 3', 3'-ヘキサメチル-2, 2'-インドトリカルボシアニンアイオダイド)〔日本感光色素研究所

製) 0.02gを用いること以外は同様にして光記録媒体を作製した。作製した媒体を780nm近赤外半導体レーザーヘッドを搭載したバルスチック工業製光ディスク評価装置DDU-1000及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて、線速度2.8m/s、レーザーパワー7mWで記録した。記録後、実施例1と同様の測定を行った結果、良好な記録特性を示した。

【0043】〔実施例10〕実施例1において、式(1)及び〔表1〕に示したアゾ化合物(J)と光吸収化合物としてペンタメチンシアニン色素NK2627 (3, 3'-ジエチル-2, 2'-(6, 7, 6', 7'-ジベンゾ)チアジカルボシアニンアイオダイド) (日本感光色素研究所製)を用いること以外は同様にして光記録媒体を作製した。作製した媒体を780nm近赤外半導体レーザーヘッドを搭載したバルスチック工業製光ディスク評価装置DDU-1000及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて、線速度1.4m/s、レーザーパワー7mWで記録した。記録後、実施例1と同様の測定を行った結果、良好な記録特性を示した。

【0044】〔実施例11〕実施例1において、式(1)及び〔表1〕に示したアゾ化合物(K)を用いること以外は同様にして光記録媒体を作製した。作製した媒体を実施例1と同様に680nm赤色レーザーヘッドを搭載したバルスチック工業製光ディスク評価装置DDU-1000及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて、線速度5.6m/s、レーザーパワー10mWで記録した。記録後、実施例1と同様の測定を行った結果、良好な記録特性を示した。

【0045】〔実施例12〕実施例1において、式(1)及び〔表1〕に示したアゾ化合物(L)と光吸収剤としてヘプタメチンシアニン色素NK125 (1, 3, 3, 1', 3', 3'-ヘキサメチル-2, 2'-インドトリカルボシアニンアイオダイド) (日本感光色素研究所製) 0.02gを用いること以外は同様にして光記録媒体を作製した。作製した媒体を実施例1と同様に780nm近赤外半導体レーザーヘッドを搭載したバルスチック工業製光ディスク評価装置DDU-1000及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて、線速度2.8m/s、レーザーパワー8mWで記録した。記録後、実施例1と同様の測定を行った結果、良好な記録特性を示した。

【0046】〔実施例13〕実施例1において、式(1)及び〔表1〕に示したアゾ化合物(M)を用いること以外は同様にして光記録媒体を作製した。作製した媒体を実施例1と同様に680nm赤色レーザーヘッドを搭載したバルスチック工業製光ディスク評価装置DDU-1000及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて、線速度5.6m/s、レーザーパワー10mWで記録した。記録後、実施例1と同様の測定を行った結

果、良好な記録特性を示した。

【0047】〔実施例14〕実施例1においてアゾ化合物(H)で形成された色素層の上にさらに〔化7〕で示されるフタロシアニン色素0.8gをジメチルシクロヘキサン(東京化成)40mlに溶解した溶液を用いてスピンコート法により同様の条件で色素膜を形成し、2層の記録層からなる光記録媒体化を作製した。作製した媒体を実施例1と同様に780nm近赤外半導体レーザーヘッドを搭載したバルスチック工業製光ディスク評価装置DDU-1000及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて、線速度2.8m/s、レーザーパワー8mWで記録した。記録後、実施例1と同様の測定を行った結果、良好な記録特性を示した。さらに、680nm赤色半導体レーザーヘッドを搭載した評価装置を用いて信号を再生したところ、反射率は33%で良好な記録特性を示した。

【0048】〔実施例15〕実施例1において、アゾ化合物(M)のみを用い光吸収化合物は混合しないこと以外は同様にして光記録媒体を作製した。作製した媒体を実施例1と同様に680nm赤色レーザーヘッドを搭載したバルスチック工業製光ディスク評価装置DDU-1000及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて、線速度2.8m/s、レーザーパワー10mWで記録した。記録後、実施例1と同様の測定を行った結果、良好な記録特性を示した。

【0049】〔比較例1〕実施例1において色素をペンタメチンシアニン色素NK2929 (1, 3, 3, 1', 3', 3'-ヘキサメチル-2, 2'-(4, 5, 4', 5'-ジベンゾ)インドジカルボシアニンバークロレート) (日本感光色素研究所製)を用いること以外は同様にして光記録媒体を作製した。作製した媒体を実施例1と同様に680nm赤色半導体レーザーヘッドを搭載したバルスチック工業製光ディスク評価装置DDU-1000及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて、線速度5.6m/s、レーザーパワー10mWで記録した。記録後、実施例1と同様の測定を行った。

【0050】〔比較例2〕実施例1において色素をペンタメチンシアニン色素NK2627 (3, 3'-ジエチル-2, 2'-(6, 7, 6', 7'-ジベンゾ)チアジカルボシアニンアイオダイド) (日本感光色素研究所製)を用いること以外は同様にして光記録媒体を作製した。作製した媒体を実施例1と同様に680nm赤色半導体レーザーヘッドを搭載したバルスチック工業製光ディスク評価装置DDU-1000及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて、線速度5.6m/s、レーザーパワー10mWで記録した。記録後、同評価装置を用いて信号を再生した結果、反射率が8%と低く、波形も歪んでいた。また、実施例1と同様の測定を行っ

【0051】〔比較例3〕実施例1において色素をペンタメチンシアニン色素NK1456 (1, 1'-ジエチル-2, 2'-キノジカルボシアニンアイオダイド)〔日本感光色素研究所製〕を用いること以外は同様にして光記録媒体を作製した。作製した媒体を実施例10と同様に780nm近赤外半導体レーザーヘッドを搭載したバルステック工業製光ディスク評価装置DDU-1000及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用い\*

\*て、線速度1.4m/s、レーザーパワー7mWで記録した。記録後、実施例1と同様の測定を行った。以上の635nm赤色半導体レーザーを用いた場合の再生反射率および再生波長780nmの市販CDプレーヤーでの再生反射率・エラー率の測定結果を〔表2〕にまとめて示す。

【0052】

〔表1〕

化合物	X	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
A	S	H	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
B	S	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H
C	S	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	H
D	O	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
E	Se	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
F	S	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
G	S	CN	H	H	H	CN	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN
H	S	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN
I	O	NO <sub>2</sub>	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl
J	O	H	H	Cl	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>   (CH <sub>2</sub> ), CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
K	O	CN	H	CN	H	CN	OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>   (CH <sub>2</sub> ), CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
L	S	CN	H	CN	H	CN	COOH	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
M	S	OCH <sub>3</sub>	H	Br	H	iso-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl

【0053】

〔表2〕

化合物			635nm再生	780nm再生	
			反射率(%)	反射率(%)	ij-率(CPS)
実施例	1	A	34.5	70.8	5
	2	B	33.2	70.5	6
	3	C	29.8	69.8	7
	4	D	28.9	70.3	5
	5	E	27.9	68.5	8
	6	F	30.9	71.0	4
	7	G	29.5	69.8	5
	8	H	32.3	72.5	7
	9	I	30.5	69.8	6
	10	J	29.6	68.6	5
	11	K	32.1	69.0	6
	12	L	30.3	70.1	7
	13	M	31.3	71.6	4
	14	H	30.1	69.9	7
	15	M	33.7	73.5	9
比較例	1	NK2929	8.0	70.1	356
	2	NK2627	7.6	69.7	574
	3	NK1456	8.1	70.2	543

## 【0054】

【発明の効果】本発明によれば、450～630nmに吸収極大を有するアゾ化合物を記録層に用いることにより、従来より使用されている780nmの近赤外レーザーで記録再生可能で、且つ、近年移行しつつある、記録再生波長が635nmや680nmの赤色レーザーでも記録再生が可能な互換性のある光記録媒体を提供することが出来る。

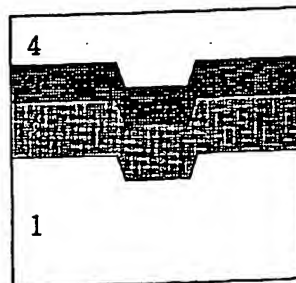
## 【図面の簡単な説明】

【図1】光記録媒体の断面構造図

## 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 記録層
- 3 反射層
- 4 保護層

【図1】




---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 333/36 333/38 345/00				
(72)発明者 広瀬 純夫 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内			(72)発明者 三沢 伝美 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内	
			(72)発明者 詫摩 啓輔 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内	